

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

昭60-21667

| | | | |
|-------------------------|------|---------|-----------------------|
| ⑬ Int. Cl. ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 | ⑭ 公告 昭和60年(1985)5月29日 |
| C 09 D 3/76 | | 6516-4J | |
| 3/81 | | 6516-4J | |
| // C 08 L 27/12 | | 7349-4J | |
| 29/10 | | 6946-4J | |
| 33/06 | | 7142-4J | |

発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 被覆形成用組成物

⑯ 特 願 昭53-97326

⑰ 公 開 昭55-25417

⑱ 出 願 昭53(1978)8月11日

⑲ 昭55(1980)2月23日

| | | | |
|---------|-----------|-----|-------------------|
| ⑳ 発 明 者 | 山 辺 | 正 顕 | 町田市つくし野2-3-13 |
| ㉑ 発 明 者 | 児 玉 | 俊 一 | 横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1 |
| ㉒ 出 願 人 | 旭硝子株式会社 | | 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号 |
| ㉓ 代 理 人 | 弁理士 内 田 明 | | 外1名 |
| 審 査 官 | 東 海 | 裕 作 | |

1

2

㉔ 特許請求の範囲

- 1 フルオロオレフィン/シクロヘキシルビニルエーテルの含有モル比が30/70~70/30であり、テトラヒドロフラン中30℃で測定される固有粘度が0.1~2 g/dlであるフルオロオレフィン/シクロヘキシルビニルエーテル系共重合体及びアクリル系樹脂を含有する混合物からなる被覆形成用組成物。
- 2 フルオロオレフィンがテトラフルオロエチレンである特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- 3 フルオロオレフィンがクロロトリフルオロエチレンである特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- 4 フルオロオレフィン/シクロヘキシルビニルエーテルの含有モル比が30/70~70/30であり、第三成分としてアルキル基の炭素数が1~8個のアルキルビニルエーテルを全単量体基準で5~40モル%含有し、且つテトラヒドロフラン中30℃で測定される固有粘度が0.1~2 g/dlであるフルオロオレフィン/シクロヘキシルビニルエーテル系共重合体を使用する特許請求の範囲第1項、第2項、又は第3項記載の組成物。
- 5 アクリル系樹脂100重量部当りのフルオロオレフィン/シクロヘキシルビニルエーテル系共重合体含有量が5~100重量部である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

発明の詳細な説明

本発明は、被覆形成用組成物に関し、更に詳しく言えば、フルオロオレフィン/シクロヘキシルビニルエーテル系共重合体及びアクリル系樹脂を含有する混合物からなる新規な被覆形成用組成物に関する。

本出願人は、フルオロオレフィンとシクロヘキシルビニルエーテル(以下、CHVEと略記する)とを共重合せしめることにより、剛性が高く溶剤に可溶な新規なフッ素共重合体が得られることを見出し、特願昭52-9259号(特公昭55-44083号公報)として出願中である。かかるフルオロオレフィン/CHVE系共重合体は、剛性率が高く、ミネラルスピリット、酢酸エチル等の溶剤に可溶であり、被覆剤として適用した場合には、施工が容易であり、透明で硬い塗膜が容易に得られるという特長を有し、また各種の成形用素材としての用途も有するものである。更に、該フルオロオレフィン/CHVE系共重合体は、酸素の存在下で、170℃以上の加熱処理あるいは波長2800Å以下の紫外線を含む放射線的作用により容易に架橋せしめられ、高温における機械的強度が改良されると共に耐溶剤性が付与せしめられる(特願昭52-92215号(特開昭54-26895号公報)、特願昭52-112128号(特開昭54-46286号公報)などを参照)。

(2)

特公 昭 60-21667

3

4

本発明の研究によれば、フルオロオレフィン／CHVE系共重合体は、各種基材表面に容易に被覆層を形成可能であり、形成された塗膜は基材表面の保護層として非常に優れているという事実が見出された。即ち、前記特長と共に、光沢の良い平滑塗膜が得られ、従来のアクリル系樹脂塗膜に比して耐候性が著しく優れている。又、透明性に優れた塗膜が形成可能だけでなく、各種顔料、着色剤などとの相溶性にも優れているので広範囲な着色保護層としても有用である。

そして、アクリル系樹脂に前記フルオロオレフィン／CHVE系共重合体を添加混合すると、得られる混合物からは均一な耐候性の向上した塗膜を形成することが可能であり、また該塗膜は光沢の良い平滑なもので美麗性に優れ、フルオロオレフィン／CHVE系共重合体の架橋特性によって架橋硬化も可能となる。

かくして、本発明は、前記知見に基いて完成されたものであり、フルオロオレフィン／シクロヘキシルビニルエーテルの含有モル比が30/70～70/30であり、テトラヒドロフラン中30℃で測定される固有粘度が0.1～2 g/dlであるフルオロオレフィン／シクロヘキシルビニルエーテル系共重合体及びアクリル系樹脂を含有する混合物からなる被覆形成用組成物を新規に提供するものである。

本発明組成物によれば、各種基材表面に優れた保護塗膜を形成することが可能である。特に、耐候性が著しく向上した塗膜を安価に提供することが可能であり、また光沢ある平滑な塗膜が形成可能である。更に、顔料などによる着色が広範囲にわたって可能であることから、美麗な保護塗膜形成に有利であり、透明性に優れた塗膜も可能である。後述の如く、本発明組成物からの塗膜は、架橋硬化が可能であり、前記の各種物性がより良好となるものである。

本発明において、フルオロオレフィン／CHVE系共重合体は、フルオロオレフィンが好ましくはパーハロオレフィン、特に好ましくはテトラフルオロエチレンあるいはクロロトリフルオロエチレンであるものが採用され、フルオロオレフィン／CHVEの含有モル比が30/70～70/30であり、テトラヒドロフラン中で30℃で測定される固有粘度が0.1～2 g/dlなるものが好ましく採用され

る。また、フルオロオレフィンおよびCHV単位と共に他の共単量体に基く単位を含むものも採用可能である。かかる共単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類、メタクリル酸メチル等の不飽和カルボン酸エステル類、酢酸ビニル、n-酪酸ビニル等のカルボン酸ビニル類、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル、フルオロビニルエーテルなどが例示され得る。特に、アルキル基の炭素数が1～8個のアルキルビニルエーテルは好適である。共単量体の含有割合は、その種類あるいは目的などに応じて適宜選定され得るが、通常は40モル%以下、特に5～35モル%程度が採用され得る。

本発明の組成物においては、フルオロオレフィン／CHVE系共重合体とアクリル系樹脂の混合割合は特に限定されず、広範囲にわたって変更可能である。通常は、アクリル系樹脂100重量部当り、フルオロオレフィン／CHVE系共重合体5～100重量部、好ましくは10～80重量部程度が採用される。フルオロオレフィン／CHVE系共重合体の割合が余りに少なすぎると耐候性改善効果が僅少になり、また余りに多すぎるとアクリル系樹脂の改質という目的上意味が薄れる。

而して、アクリル系樹脂としては、アクリル塗料として知られているものが任意に採用される。例えば、焼付型アクリル樹脂塗料（東亜ペイント製トアアクロン#600、#700；関西ペイント製マジクロンNo.600など）、アクリル系エマルジョン塗料（東亜ペイント製ウォルテツスなど）、常乾型アクリル塗料（関西ペイント製アクリックNo.100など）が市販品として容易に入手できる。

本発明組成物は、種々の形態が採用され得る。即ち、従来より被覆形成用組成物に採用されている液体状又は粉体状の形態であり得る。かかる形態に応じて、アクリル系樹脂も液体又は固体として市販されているものが各種採用され得る。一般的には、基材表面に良好な塗膜を形成可能なことから、有機溶剤の溶液形態が望ましく、固体のアクリル系樹脂を例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンの如きケトン溶剤、テトラヒドロフランの如き環式エーテル溶剤の溶液として採用するのが好適である。勿論、水性エマルジョ

ン形態や粉末塗料形態でも良い。フルオロオレフィン/CHVE系共重合体も前記形態に応じて、粉末状、有機溶液状、水性エマルジョン状などとして使用され得る。

本発明組成物においては、特定混合物からの被覆層の特性を損なわない範囲で、適当な顔料、安定剤、潤滑剤、充填剤その他適宜添加剤を含有せしめることも可能である。かかる添加剤によって、色調、熱安定性、耐摩耗性、非粘着性、表面硬度その他を改善することが可能である。特に顔料添加により自由に着色可能な点は、本発明組成物による防食塗膜の光沢ある美麗性を生かした内外装用建材などの保護層とする場合に好適である。

本発明組成物による各種基材表面への被覆層の形成手段には、特に限定はなく、特定混合物の溶液、粉体などを塗布あるいは吹付け後、加熱し溶媒、分散媒の揮散あるいは粉体の融合を行なわしめる等の方法が例示されるが、形成された塗膜の平滑性の点から溶液を塗布乾燥する方法が好ましく採用される。そして、本発明においては、塗膜の架橋硬化が実施される。フルオロオレフィン/CHVE系共重合体の架橋は、例えば特願昭52-92215号明細書、特願昭52-112128号明細書などに記載されている如く、酸素の存在下に170~350℃、好ましくは190~300℃程度の温度で、1~2000分間、好ましくは5~120分間程度加熱したり、あるいはカーボンアーク灯、水素放電管、低圧水銀ランプの如き短波長紫外線を発生する光源を使用して、酸素の存在下に波長2800Å以下の紫外線を含む放射線を作用せしめることなどによって、容易に進行せしめ得る。この条件下で硬化可能なアクリル樹脂と混合した場合には共架橋も勿論可能である。

本発明組成物は、着色亜鉛鉄板、カラーアルミ等の高性能且つ安価なプレコートメタル用塗料として有用であり、屋根材、外壁等の建築用を始めとして、弱電機器、家具、装置等の構造物、仕切り材、輸送機器の内外装として広い産業分野で利用される。

次に、本発明の実施例について、更に具体的に説明するが、かかる説明によって本発明が限定されるものでないことは勿論である。尚、本発明組成物からの塗膜の性能試験法を以下に記載する。

1 密着耐久性

1-1 ゴバン目煮沸試験

試験片に1mmの間隔でタテ、ヨコ11本ずつの素地に達する線をひき、100個のゴバン目をつくる。これを沸とう水中で2時間煮沸し、水分を除いたあと、この上にセロハン粘着テープをはりつけ、真上の方向に一気にひしはがし、ゴバン目の残った個数/100によって、その密着性を評価した。例えば、100/100は全くはがれが認められず、良好な密着性をもつことを示す。(JIS-K5400による方法に準じた)

1-2 描画エリクセン試験

試験片に、ラセンの径10mm、1回転の位相の隔り2.5mmのラセン20個を、描画試験機により1回転1秒の等速度で描き、その後エリクセン試験機で、描画部分を外側にして高さ5mmになるように試験片を押し出し、塗膜のはがれ具合を目視により測定した。

2 耐候性

スガ試験機(株)製のサンシャインウエザオメーター装置を用い、一定時間照射試験後、JIS-K5400に定められた60度鏡面光沢度を測定し、試験前光沢度に対する光沢保持率を算出した。この光沢保持率と外観観察をもって評価の基準とした。

3 表面光沢度

JIS-K5400に定められた60度鏡面光沢度測定法により測定した。

実施例 1

クロトリフルオロエチレン(以下CTFEと略記する)、CHVEおよびエチルビニルエーテル(以下EVEと略記する)からなる三元共重合体(ポリマー組成比は50/15/35であり、固有粘度は0.61である)及び二酸化チタンを、マジクロンNo.600溶液(関西ペイント(株)製熱硬化アクリル樹脂塗料)に以下の割合で加え、ボールミルで24時間攪拌した。

| | |
|-----------------------|--------|
| マジクロン No.600 15重量%溶液* | 100.0% |
| TiO ₂ | 12.8% |
| 三元共重合体 | 15.0% |

* 専用シンナーを用いた。

(4)

特公 昭 60-21667

7

8

調製した塗料組成物をアルミ板にフィルムアプリケーションを用い塗布し、210℃で20分間焼成して、膜厚20μmの光沢のよい白色被覆アルミ板を得た。その塗膜物性評価結果を下記第1表に示した。

実施例 2

実施例1で用いた三元共重合体、 TiO_2 及びマジクロンNo.600を以下の割合で混合し、実施例1と同様な方法で塗料化及び塗布、焼成を行ない、塗膜物性を測定した。結果は下記第1表に示す。

| | |
|----------------------|-------|
| マジクロン No.600 20重量%溶液 | 100% |
| TiO_2 | 12.8% |

| | |
|--------|-------|
| 三元共重合体 | 10.0% |
|--------|-------|

実施例 3

CTFE、CHVEの含有モル比が50/50であるCTFE/CHVE二元共重合体（固有粘度0.60）を用いる以外、実施例2と同様の操作で白色被覆アルミ板を作成し、その塗膜物性を測定した。結果を下記第1表に示す。

比較例

実施例1において三元共重合体を添加しない塗料組成物を用いた場合の塗膜物性測定結果を、下記第1表に示す。

第 1 表

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例 |
|-----------------|------------|----------|---------|---------|---------|
| 密着耐久性 | ゴパン目煮沸テスト | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 |
| | 描画エリクセンテスト | われ、はがれなし | 同左 | 同左 | 同左 |
| 表面光沢度 | | 76 | 78 | 81 | 80 |
| 耐候性 (1000時間) | | 90%以上 | 同左 | 同左 | 60% |